

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-144134

(43)Date of publication of application : 06.06.1995

(51)Int.CI.

B01J 29/076  
B01D 53/86  
B01D 53/94  
C01B 39/36

(21)Application number : 05-295300

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD  
NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 25.11.1993

(72)Inventor : KANO YASUHIDE  
KAWASHIMA YOSHIMI  
HAYASAKA TOSHIAKI  
AKAMA HIROSHI  
MASUDA GOJI  
KANESAKA HIROYUKI

## (54) CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS

## (57)Abstract:

PURPOSE: To produce a catalyst which acts effectively even if an air-fuel ratio of an internal combustion engine of an automobile engine, etc., is within a dilute combustion (lean) region, low in deterioration after long term use at high temp. and excellent in low temp. activity and durability.

CONSTITUTION: Copper is incorporated in an inorg. matter consisting essentially of a crystalline aluminosilicate, and a compd. between  $\geq 1$  kind component selected from a group consisting of boron, phosphorus, antimony and bismuth and  $\geq 1$  kind component selected from the group consisting of alkaline earth metals or rare earth elements is deposited thereon.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 29.06.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-144134

(43)公開日 平成7年(1995)6月6日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
B 0 1 J 29/076  
B 0 1 D 53/86  
53/94

識別記号 庁内整理番号  
ZAB A 9343-4G  
ZAB

F I

技術表示箇所

B 0 1 D 53/ 36

ZAB

1 0 2 C

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全5頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-295300

(22)出願日 平成5年(1993)11月25日

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(71)出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72)発明者 狩野 保英

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72)発明者 河島 義実

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74)代理人 弁理士 杉村 駿秀 (外5名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒

(57)【要約】

【目的】 自動車エンジン等の内燃機関の空燃比が希薄燃焼(リーン)領域にあっても有効に作用し、かつ高温で長時間使用した後も劣化が少なく、低温活性および耐久性に優れた触媒を得る。

【構成】 結晶性アルミニケイ酸塩を主成分とする無機物に、銅を含有させ、ホウ素、リン、アンチモンおよびビスマスからなる群から選ばれた1種以上の成分とアルカリ土類金属または希土類金属からなる群から選ばれた1種以上の成分との化合物を担持して成る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶性アルミニケイ酸塩を主成分とする無機物に銅を含有させ、ホウ素(B)、リン(P)、アンチモン(Sb)およびビスマス(Bi)からなる群から選ばれた1種以上の成分とアルカリ土類金属または希土類金属からなる群から選ばれた1種以上の成分との化合物を担持して成ることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】 アルカリ土類金属としてカルシウム(Ca)、マグネシウム(Mg)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)を用い、希土類金属としてランタン(La)、セリウム(Ce)、イットリウム(Y)を用いたことを特徴とする請求項1記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項3】 該化合物がホウ酸塩、リン酸塩、アンチモン酸塩、ビスマス酸塩、または該化合物のアルカリ錯塩、アンミン錯塩であることを特徴とする請求項1または2記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項4】 請求項1記載の触媒を、ハニカム状の担体基材にコート層として備えるかまたはハニカム状に成形したことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、自動車エンジン等の内燃機関の排気ガス浄化用触媒に係り、特に、内燃機関の空燃比が希薄燃焼(リーン)領域にあっても有効に作用し、かつ耐久性に優れた触媒に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、内燃機関からの排気ガスを浄化する触媒として、一般に活性アルミナにパラジウム(Pd)、白金(Pt)およびロジウム(Rh)等の貴金属成分を担持したものが用いられている。このものは、炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)および窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)を一度に除去できることから、3元触媒と呼ばれている。しかし、これは、内燃機関を理論空燃比(トイキ)近傍の条件で運転した場合にのみ有効であり、酸素濃度が高く、より燃費の良好なリーン条件で内燃機関を運転した場合には、十分なNO<sub>x</sub>除去性能が得られない。このようなリーン条件において、NO<sub>x</sub>を除去するには、金属イオン交換担持ゼオライトからなる触媒が有効であることが知られている(岩本、小討論会「窒素酸化物低減のための触媒技術」予稿集、第71頁(1990); W. Held, A. Konig, T. Richter and L. Puppe, SAE Paper 900496 (1990))。特に、銅(Cu)をイオン交換法によってゼオライトに担持して得られたCu-ゼオライト系触媒は高いガス空間速度(GHSV)でも優れた性能を示す。しかし、かかる触媒は、600°Cあるいはそれ以上の高温に曝されると、NO<sub>x</sub>除去性能が経時的に低下し、長時間の使用には耐えられない。

【0003】 上記触媒が高温に曝される際の劣化の主原因は、ゼオライト中のイオン交換サイトにあるCuが、熱によってサイトから抜けて移動し、シンタリングを起こすためであると考えられている。このため、特開平3-131345号、特開平3-202157号、特開平3-135437号、特開平4-4045号各公報等にみられるように、Cu-ゼオライト系触媒にアルカリ土類金属、希土類金属をはじめとする各種金属を添加することによって触媒中のCuを安定化する方法が精力的に研究され、提案されている。しかし、これら従来の方法によっては、いずれも実用化に十分な結果が得られていないとは言い難く、より一層効果的な触媒改良並びに実用的に充分な耐熱性を備えた触媒が切望されていた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記従来触媒の欠点を解消し、高温で長時間使用しても劣化の少ない、耐久性に優れた触媒を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成した本発明の排気ガス浄化用触媒は、結晶性アルミニケイ酸塩を主成分とする無機物に銅を含有させ、かつホウ素、リン、アンチモンおよびビスマスからなる群から選ばれた1種以上の成分と、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、ランタン、セリウムおよびイットリウムから選ばれた1種以上のアルカリ土類、あるいは希土類金属成分との化合物を担持して成ることを特徴とする。

【0006】 ここで、ホウ素、リン、アンチモンおよびビスマスからなる群から選ばれた1種以上の成分とアルカリ土類あるいは希土類金属成分との化合物とは、例えばホウ素、リン、アンチモンおよびビスマスからなる群から選ばれた1種以上の成分のオキソ酸塩をベースとした化合物であり、具体的にはCa(BO<sub>2</sub>)、Ca<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub>、Mg<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、LaBO<sub>3</sub>、Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Ca(P<sub>0</sub><sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、CaHPO<sub>4</sub>、Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>、Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、MgHPO<sub>4</sub>、Ba(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Ba<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Ba<sub>2</sub>(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ba(Po<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ca<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Mg<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Mg(BiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>等が挙げられる。また該化合物から導かれるアルカリ錯塩およびアンミン錯塩とは、上記化合物において、アルカリ土類、あるいは希土類金属がNa、Li、K、NH<sub>4</sub>によって部分的に置換されたものである。

【0007】 本発明において用いられる結晶性アルミニケイ酸塩とは、ゼオライトであって、ペンタシル型のものが好ましい。例えば、モルデナルト、フェリエライト、ZSM-5、ZSM-11等が該当する。ゼオライトは、水熱処理、再合成などによって結晶性を良くしたり、安定化すると、より耐熱性の高い触媒が得られるので望ましい。

【0008】 本発明においては、上記化合物の含有量は、吸着した水を除いた状態の該結晶性アルミニケイ酸

塩に対して、0.2～10重量%が好ましい。該化合物はゼオライトのイオン交換サイトに対する作用が異なるので、0.2重量%以上で効果が顕著となるものがある反面、期待される効果を十分に引き出すためには数重量%の添加が必要なものもある。しかし、10重量%を超えて該化合物が含有されると、ゼオライト触媒部が相対的に減少するので、活性低下の原因となる。

【0009】また、Cuの含有量は、同様の基準で、1.0～20重量%が有効であるが、実用的には、2.0～8.0重量%が好ましい。2.0重量%以下では触媒活性が不十分となり、一方、8.0重量%を超えると、余剰のCuOがゼオライト細孔入口付近や外表面に生成することによるNO<sub>x</sub>除去反応の阻害が起こるため好ましくない。

【0010】ホウ素、リン、アンチモンおよびビスマスからなる群から選ばれた1種以上の成分とアルカリ土類、あるいは希土類金属成分との化合物をゼオライトへ担持するには、通常、含浸法、浸漬法、混練法等の湿式法が用いられるが、粉末混合法をはじめとする乾式法で担持した後、適当な熱処理を施しても効果が得られる。また、該化合物をスラリー状、溶液状でゼオライトに担持する際、水に対して難溶性の化合物は、より溶け易い形態の化合物に変換することが好ましい。例えば、リン酸三カルシウム( $(Ca_3PO_4)_2$ )は水に溶けにくいので、リン酸二水素カルシウム( $Ca(H_2PO_4)_2$ )として用いると効果的である。また、このような溶液は適当にpH調節することにより、より効果的な担持を達成することができる。

#### 【0011】

【作用】次に作用を説明する。Cu-ゼオライト系触媒は、リーン排気ガスにおいても効率よくNO<sub>x</sub>を除去することができるが、600℃あるいはそれ以上の温度に曝されると、触媒が短時間で劣化してしまう。これは、銅の融点が比較的低く、また、還元されやすいため、酸化-還元雰囲気で高温に曝されると容易にシンタリングを起こすためである。したがって、上記問題を解決するには、活性成分である銅を安定化することが不可欠となる。そこで、本発明者らは、銅の安定化に有効な成分を幅広く鋭意探索した結果、ある種の特定化合物、すなわち、ホウ素、リン、アンチモンおよびビスマスからなる群から選ばれた1種以上の成分とアルカリ土類、あるいは希土類金属成分との化合物を、銅と共にゼオライトに担持することにより得られた触媒が、高いNO<sub>x</sub>除去活性を有し、かつ耐熱性にも優れることを見いだした。

【0012】上記の詳細な機構は明らかではないが、該化合物はゼオライトのCuイオン保持力を補強する作用があり、Cuの状態をより安定にすることと推定している。また、該化合物の別の作用として、ゼオライト骨格中のアルミニウムを安定にして脱アルミニウムを抑制する効果、さらにはゼオライト母体の酸強度をマイルドにし、炭素質のコーティングを抑制することにより触媒耐久

性を向上する効果が考えられる。

【0013】本発明の触媒の形状は任意であるが、通常はハニカム形状で使用するのが好ましく、ハニカム状の各種担体基材に触媒粉末を塗布して用いられる。このハニカム材料としては、一般にコーチエライト質のものが多く用いられているが、本発明はこれに限定されるものではなく、さらには触媒粉末そのものをハニカム形状に成形しても良いし、金属材料からなるハニカム担体を用いることも可能である。触媒の形状をハニカム状とすることにより、触媒と排気ガスの触媒面積が大きくなり、圧力損失も抑えられるため自動車用として用いる場合極めて有利である。また一体型であるため振動により摩耗することがないという効果がある。

#### 【0014】

【実施例】以下本発明を実施例、比較例および試験例により詳細に説明する。

#### 【0015】実施例1

$SiO_2/Al_2O_3$ モル比が約3.0のH型ZSM-5ゼオライトの粉末に、リン酸二水素カルシウム( $Ca(H_2PO_4)_2$ )の水溶液を接触させ、乾燥、焼成により、該化合物をゼオライトに担持した。該化合物の担持量は、Caに換算して(吸着水を除いた状態のゼオライトを基準として)0.25重量%であった。この粉末を、0.05Mの酢酸銅水溶液中に分散させ、攪拌した後、ろ過、乾燥、焼成の工程を経て触媒粉を得た。触媒中のCuの含有量は(吸着水を除いた状態のゼオライトを基準として)3.7重量%であった。

【0016】この触媒粉末2250gを、シリカゾル(固形分20%)1250gおよび、水1500gと共にポールミルポットに入れ、4時間粉碎してスラリーを得た。このスラリーを、1平方インチの断面当り約400個の流路を持つコーチエライト製のハニカム(容量0.1L)担体に塗布し、120℃の熱風で乾燥後、500℃で1時間焼成し、実施例1の触媒(1)を得た。このハニカムへの触媒粉末の塗布量は180g/Lであった。

#### 【0017】実施例2

実施例1のH型ZSM-5ゼオライトの粉末に水を加えスラリー状とし、これと水酸アバタイト( $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ )のスラリーとをよく混合した後、乾燥した。該化合物の添加量は、Caに換算して(吸着水を除いた状態のゼオライトを基準として)0.34重量%であった。この粉末を、0.1Mの酢酸銅水溶液中に分散させ、攪拌した後、ろ過、乾燥、焼成の工程を経て触媒粉を得た。触媒中のCuの含有量は(吸着水を除いた状態のゼオライトを基準として)3.8重量%であった。この触媒粉末を実施例1と同様にしてハニカム触媒とし、実施例2の触媒(2)を得た。

#### 【0018】実施例3, 4, 5

実施例1の $Ca(H_2PO_4)_2$ を $BaHPo_4$ 、 $Ca_2B_6O_11$ 、 $Mg_2B_2O_5$ に

替えて、同様に実施例3、4、5の触媒(3)、(4)、(5)を得た。該化合物の担持量は(吸着水を除いた状態のゼオライトを基準として)、触媒(3)ではBaに換算して0.3重量%、触媒(4)ではCaに換算して0.28重量%、触媒(5)ではMgに換算して0.32重量%であった。乾燥、焼成の工程を経て触媒粉を得た。また、触媒中のCuの含有量は(吸着水を除いた状態のゼオライトを基準として)それぞれ3.3、3.6、3.6重量%であった。

#### 【0019】実施例6

実施例2においてH型ZSM-5ゼオライトを、H型モルデナイト(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比は約2.4)に替えて、同様に実施例6の触媒(6)を得た。モルデナイトへのCa<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>の添加量は、Caに換算して(吸着水を除いた状態のゼオライトを基準として)0.29重量%であった。また、触媒中のCuの含有量は(吸着水を除いた状態のゼオライトを基準として)4.2重量%であった。

#### 【0020】実施例7

実施例1のH型ZSM-5ゼオライトの粉末に、Ca<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub>の水溶液を接触、乾燥させた後、さらにCa(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の水溶液を接触させ、乾燥、焼成により、該化合物をゼオライトに担持した。該化合物の担持量は、Caに換算して(吸着水を除いた状態のゼオライトを基準として)それぞれ0.21重量%および0.25重量%であった。以下は、実施例1と同様にして実施例7の触媒(7)を得た。本触媒中のCuの含有量は(吸着水を除いた状態のゼオライトを基準として)4.4重量%であった。

#### 【0021】実施例8

実施例2のCa<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>の代わりに、Na<sub>4</sub>Ca<sub>8</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>を用いて、同様にして実施例8の触媒(8)を得た。該化合物の担持量は、Caに換算して(吸着水を除いた状態のゼオライトを基準として)0.29重量%であった。また、本触媒中のCuの含有量は(吸着水を除いた状態のゼオライトを基準として)3.6重量%であった。

#### 【0022】実施例9

実施例2のCa<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>の代わりに、LaB<sub>0</sub><sub>3</sub>を用いて、同様にして実施例9の触媒(9)を得た。該化合物の担持量は、Laに換算して(吸着水を除いた状態のゼオライトを基準として)0.31重量%であった。また、本触媒中のCuの含有量は(吸着水を除いた状態のゼオライトを基準として)3.5重量%であった。

#### 【0023】実施例10

実施例2のCa<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>(OH)<sub>2</sub>の代わりに、Ca<sub>8</sub>Y<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>を用いて、同様にして実施例10の触媒(10)を得た。該化合物の担持量は、Yに換算して(吸着水を除いた状態のゼオライトを基準として)0.21重量%であった。また、本触媒中のCuの含有量は(吸着水を除いた状態のゼオライトを基準として)3.7重量%であった。

#### 【0024】実施例11

実施例2のCa<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>の代わりに、Ca<sub>8</sub>La<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>を用いて、同様にして実施例11の触媒(11)を得た。該化合物の担持量は、Laに換算して(吸着水を除いた状態のゼオライトを基準として)0.27重量%であった。また、本触媒中のCuの含有量は(吸着水を除いた状態のゼオライトを基準として)3.5重量%であった。

#### 【0025】実施例12

実施例2のCa<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>(OH)<sub>2</sub>の代わりに、Ca<sub>8</sub>Ce(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>を用いて、同様にして実施例12の触媒(12)を得た。該化合物の担持量は、Ceに換算して(吸着水を除いた状態のゼオライトを基準として)0.22重量%であった。また、本触媒中のCuの含有量は(吸着水を除いた状態のゼオライトを基準として)3.5重量%であった。

#### 【0026】比較例1

実施例1のSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比のNa型ZSM-5ゼオライトの粉末を、0.1M硝酸銅水溶液で12時間以上攪拌することにより、イオン交換法で該ゼオライトにCuを担持した。次いで、乾燥器中120°Cで8時間以上乾燥し、得られた乾燥粉末を、電気炉で大気中500°Cで2時間焼成することにより、該ゼオライトにCuを(吸着水を除いた状態のゼオライトを基準として)3.3重量%担持した触媒粉末を得た。これを、実施例1と同様にしてスラリー化し、ハニカム触媒(13)を得た。

#### 【0027】比較例2

実施例1のSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比のH型ZSM-5ゼオライトの粉末に酢酸カルシウム水溶液を接触させ、乾燥、焼成により、カルシウムをゼオライトに担持した。Ca担持量は(吸着水を除いた状態のゼオライトを基準として)0.3重量%であった。以下は実施例1と同様にして比較例2の触媒(14)を得た。本触媒中のCuの担持量は(吸着水を除いた状態のゼオライトを基準として)2.8重量%であった。

#### 【0028】比較例3

比較例2において酢酸カルシウム水溶液を硝酸マグネシウムに代えた以外は同様にして触媒(15)を得た。本触媒へのMg及びCuの担持量は(吸着水を除いた状態のゼオライトを基準として)、それぞれ0.3、3.2重量%であった。

#### 【0029】試験例

エンジン排気ガスを用いた急速耐久及び排気模擬ガスを用いた活性評価により、上記実施例1～12及び比較例1～3の触媒の耐久性能を評価し、結果を表1に示す。

#### 【0030】活性評価条件

評価装置：常圧固定床流通式反応装置

触媒容量：0.1 L

ガス空間速度：約26000 h<sup>-1</sup>

排気模擬ガス組成：

全炭化水素=約2500 ppm (C1換算)

NO=約500 ppm

CO = 1000 ppm

O<sub>2</sub> = 6.5 %CO<sub>2</sub> = 12 %H<sub>2</sub>O = 10 %N<sub>2</sub> = 残部

## 【0031】急速耐久処理条件

触媒入口排気ガス温度: 610°C

エンジン: 日産自動車(株)製V型6気筒 3000cc

エンジン

平均空燃比 (A/F) : 約 1.5

燃料: 無鉛レギュラーガソリン (燃料カット有り)

処理時間: 50 h

【0032】表1に触媒入口温度400°Cでの実施例及び比較例の触媒のNO<sub>x</sub>除去性能を示す。本発明の触媒は、急速耐久処理後も高いNO<sub>x</sub>除去活性を維持しており、耐久性に優れている。

## 【0033】

## 【表1】

N o.	触媒	NO <sub>x</sub> の除去率%
(1) 実施例1	Cu/Ca <sub>0.5</sub> PO <sub>4</sub> 、ZSM-5	22.5
(2) 実施例2	Cu/Ca <sub>1.0</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>0.5</sub> (OH) <sub>0.5</sub> 、ZSM-5	23.8
(3) 実施例3	Cu/Ba <sub>0.5</sub> PO <sub>4</sub> 、ZSM-5	20.2
(4) 実施例4	Cu/Ca <sub>2</sub> B <sub>0.5</sub> O <sub>1.5</sub> 、ZSM-5	18.3
(5) 実施例5	Cu/Mg <sub>0.5</sub> B <sub>0.5</sub> O <sub>1.5</sub> 、ZSM-5	17.9
(6) 実施例6	Cu/Ca <sub>1.0</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>0.5</sub> (OH) <sub>0.5</sub> 、モルデナイト	20.1
(7) 実施例7	Cu/Ca <sub>1.0</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>0.5</sub> (OH) <sub>0.5</sub> 、Ca <sub>2</sub> B <sub>0.5</sub> O <sub>1.5</sub> 、ZSM-5	22.6
(8) 実施例8	Cu/Na <sub>0.5</sub> Ca <sub>0.5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>0.5</sub> (OH) <sub>0.5</sub> 、ZSM-5	22.8
(9) 実施例9	Cu/La <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> 、ZSM-5	18.1
(10) 実施例10	Cu/Ca <sub>0.5</sub> Y <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> 、ZSM-5	19.5
(11) 実施例11	Cu/Ca <sub>0.5</sub> La <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub> 、ZSM-5	18.8
(12) 実施例12	Cu/Ca <sub>0.5</sub> Ce(PO <sub>4</sub> ) <sub>0.5</sub> (OH) <sub>0.5</sub> 、ZSM-5	19.8
(13) 比較例1	Cu/ZSM-5	14.5
(14) 比較例2	Cu/Ca/ZSM-5	15.0
(15) 比較例3	Cu/Mg/ZSM-5	15.2

## 【0034】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明の触媒は、リーン領域でエンジン排気ガス中のNO<sub>x</sub>を効率良

く浄化でき、かつ長時間使用しても劣化が少なく、耐久性に優れるので、燃費に優れ、環境汚染の少ない自動車を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int.C1.<sup>6</sup>

C 0 1 B 39/36

識別記号

府内整理番号

7202-4G

F I

技術表示箇所

B 0 1 D 53/36

1 0 2 H

(72)発明者 早坂 俊明

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(72)発明者 赤間 弘

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

(72)発明者 増田 剛司

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

(72)発明者 金坂 浩行

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

Partial translation of JP-A-7-144134

(54) Title of the Invention: CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GASES

(43) Date of publication of application: June 6, 1995

5 (21) Application number: 5-295300

(22) Date of filing: November 25, 1993

(71) Applicant: Idemitsu Kosan K.K. and Nissan Jidosya K.K.

(72) Inventor: Yasuhide KARINO, Yoshimi KAWASHIMA and others

10 [0011]

[Function] The function will be described. Cu-zeolite type catalyst can purify NOx well even in lean exhaust gases, but upon exposure at 600°C or more, the catalyst will be deteriorated for a short period. This is because, upon exposure of catalysts at 15 high temperatures under oxidation - reduction atmosphere, the catalyst easily sinters since the melting point of copper is relatively low and copper tends to be reduced. For solving the above problem, it is essential for copper as the active component to be stabilized. As a result of a diligent study for seeking 20 a component useful for stabilize copper widely, the present inventors have found that a catalyst produced by depositing a specified compound, i.e., at least one element selected from the group consisting of B, P, Sb, and Bi, an alkali earth or rare earth metal component, together with copper on zeolite, has high NOx 25 purification ability and is excellent in heat resistance.